

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004391049

WPI Acc No: 1985-217927/ 198536

XRAM Acc. No: C85-094948

**Polyoxybutylene- polyoxyalkylene glycol prepn. - from tetrahydrofuran and 1,2-alkylene oxide, treated by vacuum distn. at high temp. to lower oligomeric cyclic ether content**

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Inventor: MULLER H

Number of Countries: 008 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3407183	A	19850829	DE 3407183	A	19840228	198536 B
EP 158060	A	19851016	EP 85101812	A	19850220	198542
JP 60203634	A	19851015	JP 8535410	A	19850126	198547
US 4585592	A	19860429	US 85706472	A	19850228	198620
EP 158060	B	19871028				198743
DE 3560832	G	19871203				198749

Priority Applications (No Type Date): DE 3407183 A 19840228; US 85706472 A 19850228

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; GB 854958; JP 52086499; US 4251654

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 3407183	A		8		
------------	---	--	---	--	--

EP 158060	A	G			
-----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

EP 158060	B	G			
-----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

Abstract (Basic): DE 3407183 A

The content of oligomeric cyclic ethers in polyoxybutylene-polyoxyalkylene glycols is reduced by the vacuum distn., above 200 (210-250) deg. C, of copolymers prep'd. by the bleaching earth-catalysed copolymerisation of tetrahydrofuran with a 1,2-alkylene oxide in the presence of cpds. contg. reactive H.

USE/ADVANTAGE - The copolymers esp. having mol. wt. 500-5000, are useful for the prepn. of polyurethanes or polyesters. Polymers are obtd. having high strength, good resistance to cold, microbes and saponification. The oligomeric cyclic ethers, usually present in amts. of 10-20 wt.%, are distilled off almost completely without the thermal degradation of the copolymeric glycols.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 158060 B

A process for reducing the content of oligomeric cyclic ethers in a polyoxybutylene polyoxyalkylene glycol, in which a copolymer obtained by copolymerization of tetrahydrofuran with a 1,2-alkylene oxide in the presence of a compound containing reactive hydrogen, under the catalytic action of a bleaching earth, is subjected to vacuum distillation at elevated temperature in order to remove the oligomeric cyclic ethers, characterized in that, prior to the vacuum distillation, the copolymer is treated with oxygen at from 20 to 110 deg. C by passing in oxygen or an oxygen-containing gas, from 1 to 8 parts by weight of oxygen being used per 1000 parts by weight of copolymer, and the vacuum distillation is then carried at above 200 deg. C. (4pp)

NOT AVAILABLE COPY

B2...

Abstract (Equivalent): US 4585592 A

Redn. of the content of oligomeric cyclic ethers in a polyoxybutylene polyoxyalkylene glycol wherein a copolymer, obtd. by copolymerisation of THF with a 1,2-alkylene oxide in the presence of a cpd. contg. reactive-H under the catalytic action of a bleaching earth, is subjected to distn. at an elevated temp. and under reduced pressure, being improved by treating the copolymer, prior to distn., with O<sub>2</sub> or O-contg. gas at 20-110 deg.C; and then carrying out the distn. under reduced pressure at over 200 deg.C.

Pref. O-contg. gas is air, in amt. such that the O<sub>2</sub>:polymer ratio is 2-4:1000 by wt. Pref. distillation temp. is 210-250 deg.C; molar ratio of THF to alkylene oxide is 20:1 to 1:20, and concn. of H-contg. cpd. is 0.5-15 mol.%, pref. 2-4C alkylene oxide, styrene oxide or epichlorohydrin is the alkylene oxide, and water, a mono- or 1-8C polyhydric alcohol or carboxylic acid is the H-contg. cpd.

USE - Improving the dimensional stability of finished prods. (4pp)c  
Title Terms: POLY; OXY; BUTYLENE; POLYOXYALKYLENE; GLYCOL; PREPARATION;  
TETRA; HYDRO; FURAN; ALKYLENE; OXIDE; TREAT; VACUUM; DISTIL; HIGH;  
TEMPERATURE; LOWER; OLIGOMERISE; CYCLIC; ETHER; CONTENT

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C07C-043/11; C08G-065/30;  
C09F-005/08; C11C-003/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-H01; A10-G01

Plasdoc Codes (KS): 0004 0013 0229 1279 1288 1297 1583 1587 1604 1608 1674  
1678 2043 2063 2122 2124 2370 2385 2392 2400 2585 2606 2609 2617 2629  
2670 2676

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 028 03- 034 038 143 147 150 200 203 240 261 27& 293 336 351 385  
402 408 413 420 504 528 541 544 549 551 556 567 575 583 589 679 680  
689 692 720

?

B2



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 34 07 183.0  
②② Anmeldetag: 28. 2. 84  
④③ Offenlegungstag: 29. 8. 85

DE 3407 183 A1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Müller, Herbert, Dr., 6710 Frankenthal, DE

Behördeneigentum

⑤④ Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an oligomeren cyclischen Ethern in Polyoxibutylen-polyoxialkylenglykolen

Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an oligomeren cyclischen Ethern in Polyoxibutylen-polyoxialkylenglykolen, die man durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff unter dem katalytischen Einfluß von Bleicherden erhalten hat, durch Vakuumdestillation bei Temperaturen über 200° C.

DE 3407 183 A1

B2  
X

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an oligomeren cyclischen Ethern in Polyoxibutylene-polyoxialkylenglykolen, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymerisate, die man durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff unter dem katalytischen Einfluß von Bleicherden erhalten hat, einer Vakuumdestillation bei Temperaturen über 200°C unterwirft.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisate vor der Vakuumdestillation bei Temperaturen von 20 bis 100°C mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen behandelt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vakuumdestillation bei Temperaturen von 210 bis 250°C vornimmt.

20

25

30

35

40

575/83 Hee/IG 27.02.1984

Gee



Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an oligomeren cyclischen Ethern  
in Polyoxibutylen-polyoxialkylenglykolen

---

- 05 Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Anteils oligomerer cyclischer Ether in Copolymerisaten aus Tetrahydrofuran und Alkylenoxiden.

- In der GB-PS 854 958 wird ein Verfahren zur Copolymerisation von Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylenoxiden beschrieben, das man in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff und unter dem katalytischen Einfluß von Bleicherden durchführt. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens ist der Zwangsanfall verhältnismäßig großer Mengen an niedermolekularen Produkten. Der Anteil an diesen unerwünschten Nebenprodukten, die zum Überwiegenden Teil aus oligomeren cyclischen Ethern bestehen, im Copolymerisat kann 10 bis 18 Gew.% ausmachen (s. US-PS 4 127 513, Spalte 1, Zeilen 25 bis 26 und EP-PS 6 107, Seite 2, Zeilen 7 bis 12). Die Verunreinigung der Copolymerisate mit diesen oligomeren cyclischen Ethern ist aus mehreren Gründen unerwünscht. Da es sich bei den Verunreinigungen um inertes Material handelt, und die Copolymeren hauptsächlich für die Herstellung von Polyurethanen verwendet werden, setzt dieses Inertmaterial z.B. das mechanische Niveau der Fertigprodukte herab. Die Oligomeren können auch an der Oberfläche der Fertigprodukte ausschwitzen oder von Lösungsmitteln herausgelöst werden, wodurch z.B. die Formstabilität der Fertigprodukte beeinträchtigt wird.

- Es hat deshalb nicht an Versuchen zu einer Reduzierung des Gehaltes an oligomeren cyclischen Ethern in Copolymerisaten aus Tetrahydrofuran und Alkylenoxiden gefehlt. So wird in der US-PS 4 127 513 der Vorschlag gemacht, einen besonders aktivierten Montmorilloniten als selektiveren Katalysator für die Polymerisation zu verwenden, der durch eine Aktivierung der Bleicherde mit höher konzentrierter Säuren erhalten wird. Bei diesem Verfahren ist aber von Nachteil, daß Polymerisate mit hohen Farbzahlen entstehen, die Polymerisationsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering ist und immer noch Copolymerisate mit einem Gehalt von 5 bis 6 Gew.% an oligomeren cyclischen Ethern gebildet werden. Nach den Angaben der US-PS 4 228 272 verwendet man als Katalysator für die Copolymerisation von Alkylenoxiden mit Tetrahydrofuran Bleicherden mit einem bestimmten spezifischen Porenvolumen, einer definierten Katalysatoroberfläche und einem definierten Porendurchmesser. Dieses Verfahren soll Produkte mit verbesserter Farbzahl bei erhöhter Polymerisationsgeschwindigkeit liefern. Aber auch diese Copolymere enthalten z.B. 4 Gew.% oligomere cyclische Ether (s. Spalte 5, Zeilen 14 und 15). Dieser Oligomeren-



gehalt ist für die Anwendung der Polymeren zur Herstellung von Polyurethanen, an die höhere mechanische Ansprüche gestellt werden, immer noch zu hoch.

- 05 In der EP-PS 6 107 wird ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an oligomeren cyclischen Ethern in Copolymerisaten aus Tetrahydrofuran und Alkylenoxiden beschrieben. Bei dieser Methode werden die cyclischen Ether mit Hilfe einer säureaktivierten Bleicherde depolymerisiert. Dabei werden die cyclischen Ether in Tetrahydrofuran, Wasser und verschiedene Neben-
- 10 produkte umgewandelt. Bei diesem Verfahren besteht die Gefahr, daß auch die offenkettigen Glykole, also die gewünschten Alkylenoxidcopolymere, depolymerisiert werden, sobald zu hohe Temperaturen oder zu lange Reaktionszeiten gewählt werden. Das ist immer dann der Fall, wenn man den Gehalt an oligomeren cyclischen Ethern möglichst vollständig entfernen
- 15 will. Ausbeuteverluste und die Bildung gefärbter Polymerisate sind dann nicht auszuschließen.

- Es wurde nun gefunden, daß man den Gehalt an oligomeren cyclischen Ethern in Polyoxibutylen-polyoxialkylenglykolen besonders wirksam vermindern
- 20 kann, wenn man Copolymerisate, die man durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff unter dem katalytischen Einfluß von Bleicherden erhalten hat, einer Vakuumdestillation bei Temperaturen über 200°C unterwirft.

- 25 Nach dem neuen Verfahren vermindert man den Gehalt an oligomeren cyclischen Ethern in Polyoxibutylen-polyoxialkylenglykolen, die auf an sich bekannte Weise durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff
- 30 und von Bleicherden erhältlich sind. Zur Herstellung dieser Copolymerisate verwendet man als 1,2-Alkylenoxide unsubstituierte oder substituierte Alkylenoxide, die als Substituenten z.B. lineare oder verzweigte Alkylengruppen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen, Phenylreste, durch Alkyl- und/oder Alkoxygruppen mit 1 bis 2 C-Atomen oder Halogen-
- 35 atomen substituierte Phenylreste oder Halogenatome, vorzugsweise Chloratome enthalten können. Das sind z.B. 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die 1,2-Alkylenoxide können einzeln oder in Form von Mischungen, beispielsweise als ein Gemisch aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid,
- 40 verwendet werden.



- 4 -

Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff sind beispielsweise Wasser, ein- und mehrwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykol, Butylenglykol, Glycerin, Neopentylglykol und Butandiol sowie insbesondere Carbonsäuren mit z.B. 1 bis 8 C-Atomen, vor allem Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

Die als Katalysatoren bei der Copolymerisation verwendeten Bleicherden werden z.B. in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. IV, Seiten 541 bis 545 beschrieben. Es sind natürliche oder synthetische Bleicherden, wie Aluminiumhydrosilikate oder Aluminiummagnesiumhydrosilikate vom Typ des Montmorillonits, die durch Säure aktiviert sein können und z.B. unter der Bezeichnung "(R)Tonsil" im Handel erhältlich sind. Synthetische Bleicherden werden z.B. in der GB-PS 854 958 beschrieben.

Copolymerisiert wird z.B. in einem fest angeordneten Katalysatorbett bei Temperaturen von 0 bis 50°C, vorzugsweise zwischen 20 und 45°C und bei Normaldruck. Die Polymerisation mit in der flüssigen Phase suspendiertem Katalysator ist ebenfalls möglich. Das Molverhältnis zwischen Tetrahydrofuran und Alkylenoxid liegt zwischen den Werten 20 zu 1 und 1 zu 20. Die Konzentration der Verbindung mit aktivem Wasserstoff im Ausgangsgemisch liegt z.B. bei 0,5 bis 15 Mol%.

Die Copolymerisationsprodukte werden erfindungsgemäß einer Vakuumdestillation bei Temperaturen über 200°C unterworfen. Man destilliert vorzugsweise bei Temperaturen von 210°C bis 250°C und bei einem Vakuum von 2 bis 0,2 mbar.

Für die praktische Durchführung der destillativen Abtrennung der oligomeren cyclischen Ether kann man die gebräuchlichen Vakuumdestillations-einrichtungen verwenden. Z.B. kann absatzweise aus einer Blase ohne Rektifikation destilliert werden. Zweckmäßiger sind sogenannte Kurzwegdestillationen, wie sie z.B. als Filmverdampfer mit mechanischer Oberflächenverteilung oder selbsttätiger Verteilung bekannt sind. Bei den Filmverdampfern wird man im allgemeinen die kontinuierliche Fahrweise bevorzugen, während man bei Blasendestillation in den meisten Fällen diskontinuierlich arbeiten wird. Auch sogenannte Flash-Verdampfer sind für die Abtrennung der oligomeren cyclischen Ether geeignet. Bei diesen Apparaten wird die erforderliche Verdampfungsenergie in Form von fühlbarer Wärme in das Reaktionsprodukt hineingebracht und danach in einen geeigneten Vakuumbehälter entspannt. Dabei verdampfen die darin enthaltenen cyclischen oligomeren Ether. Die Destillation kann durch zusätz-

X

liches Strippen mit inerten Gasen, wie Stickstoff oder Überhitztem Wasserdampf, unterstützt werden.

Die Verweilzeit der Copolymerisate bei der Destillationstemperatur kann  
05 zwischen 0,05 bis 5 Stunden, bevorzugt 0,1 bis 2 Stunden betragen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Copolymere vor der Vakuumdestillation bei Temperaturen von 20 bis 110°C mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen behandelt. Dabei  
10 werden pro 1000 Gew.Teilen Polymerisat etwa 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.Teile Sauerstoff angewendet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich aus den Copolymerisaten, die üblicherweise einen Gehalt an oligomeren, cyclischen Ethern von etwa  
15 10 bis 20 Gew.% aufweisen, die unerwünschten oligomeren cyclischen Ether auf besonders einfache Weise nahezu vollständig abdestillieren, ohne daß die copolymeren Glykole thermisch abgebaut werden. Dieses vorteilhafte Ergebnis konnte nicht erwartet werden, da Polytetrahydrofuran sowie Polytetrahydrofuran-Copolymere als thermisch nicht stabil und als sehr  
20 oxidationsempfindlich gelten. So wird z.B. in "Die Makromolekulare Chemie" 81 (1965), Seiten 38 bis 50 der thermische Abbau von Polytetrahydrofuran bei verschiedenen Temperaturen beschrieben. Dabei wurden Polymere verwendet, die entweder in Gegenwart von Luftsauerstoff oder im Vakuum polymerisiert wurden. Beide Polymerisate bauten oberhalb von 150°C  
25 ab. Wurden die Polymerisate in Gegenwart von Luft thermischer Behandlung ausgesetzt, so zersetzen sie sich vollständig. Auch im Handel befindliche Polytetramethylenetherglykole zersetzen sich oberhalb 210°C. Versucht man entsprechend den Angaben in der GB-PS 854 958 die oligomeren cyclischen Ether durch eine Vakuumdestillation bei Temperaturen unter 200°C zu  
30 entfernen, so erhält man erheblich schlechtere Ergebnisse (s. das Vergleichsbeispiel 2).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Copolymerisate, insbesondere solche von Molekulargewichten zwischen 500 und 5000, sind  
35 für die Herstellung von Polyurethanen oder Polyestern hervorragend geeignet. Man erhält aus ihnen Fertigpolymerisate von hohem mechanischem Niveau bei guter Kältefestigkeit, Mikroben- und Verseifungsbeständigkeit.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher  
40 erläutern, ohne es zu begrenzen. Die genannten Teile sind Gewichtsteile, sie verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Litern.





Beispiel 1

Marktgängiges technisches Tetrahydrofuran wurde nach Beispiel 1 der EP-OS 3 112 gereinigt und für die Copolymerisation verwendet.

05

Aus der im Handel unter der Bezeichnung <sup>(R)</sup>Tonsil Optimum FF der Süd-Chemie AG, München, erhältlichen Bleicherde wurden Strangpreßlinge mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm und einer durchschnittlichen Länge von 4 mm hergestellt und 4 Stunden bei 200°C getrocknet.

10

250 Volumenteile der Bleicherdestänge wurden in einen thermostatisierten Rührbehälter mit einer Größe von 1000 Volumenteilen eingefüllt. Unter Rühren wurden dann 700 Volumenteile einer Lösung aus 73 Teilen Tetrahydrofuran, 20 Teilen Propylenoxid und 7 Teilen Butandiol-1,4 zugegeben. Unter weiterem Rühren wurde mit Hilfe eines Thermostaten die Temperatur 25 Stunden auf 30°C eingestellt. Danach wurde die Polymerisationslösung vom Katalysator durch Filtration getrennt. Das entstandene Reaktionsprodukt bestand aus 44 Gew.% Tetrahydrofuran und 56 Gew.% eines Copolymeren aus Tetrahydrofuran und Propylenoxid, das etwa 35 bis 40 Gew.% Oxipropyl-Gruppen enthielt. Das Polyetherglykol hatte ein Molekulargewicht, berechnet aus der Hydroxylzahl, von 1200. Bei der Polymerisation waren Propylenoxid und Butandiol-1,4 vollständig umgesetzt.

15

20

Das von Restmonomeren vollständig befreite Copolymerisat wurde anschließend bei 80°C in der Weise mit Luft behandelt, daß auf 1000 Teile des Polymerisats 5 Volumenteile Luft durch Einleiten über eine Fritte zur Einwirkung kamen. Anschließend wurden die flüchtigen oligomeren cyclischen Ether durch Vakuumverdampfung in einem Rotationsfilmverdampfer bei einer Temperatur von 220°C und unter einem Vakuum von 2 mbar abdestilliert. Die destillierte Menge betrug 7 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Copolymerisat. Das Destillat bestand zu 80 % aus oligomeren cyclischen Ethern, die aus 1 bis 3 Oxipropyl- bzw. 1 bis 3 Oxibutyl-Gruppierungen cyclisch aufgebaut waren. Das den Rotationsfilmverdampfer verlassende Copolymerisat erwies sich als hervorragend geeignet für die Herstellung von Polyestern oder Polyurethanen von hohem mechanischem Niveau.

30

35

Ein ähnliches Ergebnis wurde erhalten, wenn anstelle von Propylenoxid die äquivalente Menge Ethylenoxid für die Copolymerisation verwendet wurde.

40 Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Das nach Beispiel 1 erhaltene von Restmonomeren vollständig befreite Copolymerisat wurde in einem Rotationsverdampfer einer Vakuumdestillation



7.

bei einer Temperatur von 180°C und einem Vakuum von 2 mbar unterworfen.  
Die destillierte Menge betrug 2,6 Gew.%.

- Aus dem so gereinigten Copolymerisat wurden durch Umsetzung mit
- 05 2,4-Toluendiisocyanat und Butandiol wie üblich Gießelastomere hergestellt. Dabei wurden Formkörper erhalten, die auf der Oberfläche einen öligen Film aufwiesen, der jeweils einige Zeit nach Entfernung mit Hilfe eines Lösungsmittels immer wieder sichtbar wurde.
- 10 Bei Formkörpern, die auf entsprechende Weise unter Verwendung des nach Beispiel 1 erhaltenen Copolymerisates hergestellt wurden, konnte das Ausschwitzen eines öligen Films an der Oberfläche nicht beobachtet werden.

X

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**